



B1

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 18 534 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>  
**A 61 K 7/13**  
D 06 P 1/32  
D 06 P 3/08  
C 07 D 317/52

⑳ Aktenzeichen: 197 18 534.7  
㉔ Anmeldetag: 2. 5. 97  
㉕ Offenlegungstag: 23. 7. 98

DE 197 18 534 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:

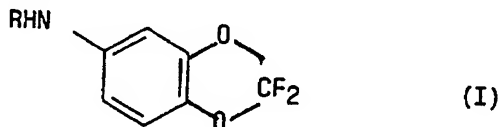
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:

Rose, David, Dr., 40723 Hilden, DE; Meinigke,  
Bernd, Dr., 51399 Burscheid, DE; Höffkes, Horst, Dr.,  
40595 Düsseldorf, DE

⑤④ Oxidationsfärbemittel

⑤⑦ Methylendioxybenzol-Derivate der Formel I



in der R Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine Allylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe ist, oder deren Salze eignen sich zur Verwendung als Kupplerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen. Bevorzugt eignen sich Verbindungen der Formel I, in der R Wasserstoff oder eine Hydroxyalkylgruppe ist. Die Oxidationsfärbemittel eignen sich bevorzugt zur Färbung von Keratinfasern wie z. B. Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschlichen Haaren.

DE 197 18 534 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Methylendioxybenzol-Derivaten als Kupplerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln, die sich zur Färbung von Keratinfasern eignen.

5 Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

10 Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbtönen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie Aminopyrimidine und deren Derivate eingesetzt.

20 Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.

25 Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-4-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Colipa-Liste, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt, Bezug genommen.

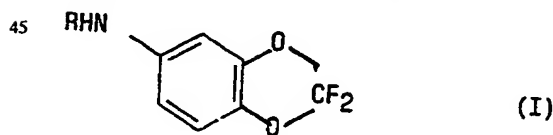
Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwickler-Kombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten eingesetzt. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoff-Komponenten.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Komponenten zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukten zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

1,2-Methylendioxy-4-aminobenzol und 1,2-Methylendioxy-4-hydroxybenzol sind als Kupplersubstanzen zur Herstellung von Oxidationshaarfärbemitteln bekannt, z. B. aus EP 241 716 A1.

Es wurde nun gefunden, daß solche Verbindungen, deren Methylendioxygruppe perfluoriert ist, überlegene färberische Eigenschaften und eine verbesserte Wasch- und Lichtechtheit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Methylendioxybenzol-Derivaten der Formel I



50 in der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen, eine Allylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2-4 C-Atomen oder deren Salzen als Kupplerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen zur Färbung von Keratinfasern.

Die Verbindungen der Formel I sind teilweise literaturbekannt, die unsubstituierte Verbindung (R = H) ist z. B. in Chem. Abstr. 60, 13352h (1964), beschrieben. Die N-substituierten Derivate lassen sich nach an sich bekannten Syntheseverfahren aus dieser Verbindung herstellen. So kann man z. B. die 2-Hydroxyethylgruppe am Stickstoff durch Umsetzung mit Chlorameisensäure-β-chlorethylester, Ringschluß zum Oxazolidin und anschließende Kohlendioxidabspaltung einführen. Zu Einzelheiten wird auf die Herstellungsbeispiele verwiesen.

Die neuen Kupplerkomponenten liefern mit einer Vielzahl von bekannten Entwicklerverbindungen ein breites Spektrum anwendungstechnisch interessanter Oxidationsfarben im Bereich gelber und brauner Nuancen, die sich wegen des guten Farbaufzugs auf Keratinfasern und der hohen Echtheitseigenschaften besonders auch für die Färbung von Haaren eignen.

Bevorzugt sind – insbesondere wegen ihrer leichteren Zugänglichkeit – die Verbindungen der Formel I, in denen die Gruppe R Wasserstoff oder eine Hydroxyalkylgruppe ist.

65 Da es sich bei allen erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze herstellen. Zur erfindungsgemäßen Verwendung eignen sich daher sowohl die in freier Form vorliegenden Methylendioxybenzol-Derivate gemäß Formel (I) als auch deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sul-

fate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

Unter Keratinfasern sind Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationshaarfärbemittel, die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger enthalten und Methylendioxybenzol-Derivate der Formel I gemäß Anspruch 1 als Kuppler in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels sowie übliche Entwicklerkomponenten und gegebenenfalls übliche Kupplerkomponenten enthalten.

Bezüglich der weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten wird auf die zu Beginn der Beschreibung aufgeführten Substanzen verwiesen, die bevorzugte weitere Farbstoffkomponenten darstellen.

Bevorzugte weitere Entwicklerkomponenten sind 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, o- und p-Aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2,5-Diaminophenoxyethanol, 2-Hydroxymethyl-p-aminophenol und 2-Aminomethyl-p-aminophenol. 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-1,3-propan-2-ol sind ebenfalls Entwickler-Komponenten, die bevorzugt mit den erfindungsgemäßen Entwickler-Komponenten kombiniert werden können.

Ganz besonders bevorzugte weitere Entwicklerkomponenten sind 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 3-Methyl-4-aminophenol, o-Aminophenol, 2-Aminomethyl- und 2-Hydroxymethyl-p-aminophenol.

Bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Resorcin, 2-Methyl-5-aminophenol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 2,4-Dichlor-3-amino-phenol, 3,4-Methyldioxyphenol, 2-Methyl-resorcin, m-Aminophenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)-toluol, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin.

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Methyl-resorcin, 2-Methyl-5(2-hydroxyethylamino)-phenol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin.

Diese weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die Gesamtheit der in einem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte macht üblicherweise 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise aber nur 0,1 bis 5 Gew.-%, des Haarfärbemittels aus. Dabei werden Entwickler- und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwickler- und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 3, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 2, enthalten sein können.

Zur weiteren Modifizierung der Farbnuance können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenole, der Nitrophenylendiamine, der Anthrachinone oder der Indophenole enthalten, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol 9 R bekannten Verbindungen, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel. 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Rodol 9 R und HC Red BN sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die gegebenenfalls enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Auch pulverförmige Träger sind geeignet für solche Zubereitungen, die vor der Anwendung in Wasser dispergiert werden.

Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Träger sind z. B.

- Netz- und Emulgiermittel vom Typ der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen, ampholytischen oder kationischen oberflächenaktiven Stoffe,
- Verdickungsmittel, z. B. vom Typ der wasserlöslichen Polymeren, zu denen natürliche Produkte wie Stärke, Pflanzengummen, Gelatine oder Biopolymere (z. B. Xanthan-Gum), halbsynthetische Produkte wie z. B. Celluloseether oder Guarderivate oder vollsynthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyethylenglycol, vernetzte Polyacrylsäuren oder deren Copolymerisate gehören,
- emulgierte Fettstoffe, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester wie z. B. Fettsäuremonoglyceride, Fettsäurealkanolamide, Paraffine oder Silikone,
- Seifen, z. B. Natrium-, Ammonium- oder Alkanolammoniumseifen von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren zur Erzeugung wäßriger Gele,

- Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglycol oder Glycerin,
- haarkosmetische, pflegende oder festigende Zusätze wie z. B. kationische Polymere, Proteinderivate, Glucose, Maleinsäure, Lecithine, Panthenol oder Pantothenate, Vitamine, Pflanzenextrakte, Antischuppenwirkstoffe, Allantoin und Lichtschutzmittel,
- 5 - Elektrolyte, pH-Stellmittel und Puffersalze (z. B. Ammoniumsalze),
- Komplexbildner und Antioxidantien zur Stabilisierung der Farbstoffvorprodukte (z. B. Na-Sulfit, Ascorbinsäure),
- Duftstoff.

10 Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, z. B. können Emulgiermittel in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels enthalten sein.

Besonders geeignet als Träger ist z. B. eine Creme-Emulsion (Öl-in-Wasser-Emulsion) mit einem Gehalt von 1 bis 25 Gew.-% einer emulgierten Fettkomponente und 0,5 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, kationischen, zwitterionischen, ampholytischen und nichtionischen Tenside oder ein Gel mit einem Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% einer Seife, bevorzugt Ammoniumoleat.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen zu katalysieren. Dabei können die Enzyme zur Übertragung von Luftsauerstoff auf die Entwicklerkomponente oder zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren besteht darin, daß man die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen verstärkt.

25 Schließlich kann die oxidative Entwicklung auch durch einen Zusatz von Salzen zweiwertiger Metalle oder von Jodiden katalytisch gefördert werden.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

35

## Beispiele

### 1. Herstellungsbeispiele

40 K1: 1-Amino-3,4-(difluormethylenedioxy)-benzol (Synthese nach Zh. Obsch. Khim. 34, 307, (1964) bzw. Chem. Abstr. 60, 13352h, (1964))

K2: 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-3,4-(difluormethylenedioxy)-benzol.

#### 1. Stufe: N-(3,4-difluormethylenedioxy)-benzyl-2-chlorethyl-carbamate

45

Eine Mischung, bestehend aus 12,6 g 1,2-Difluormethylenedioxy-4-aminobenzolhydrochlorid, 6,3 g Calciumcarbonat in 50 ml Dioxan wurde auf 50°C erhitzt. 9,7 g Chlorameisensäure-2-chlormethylester wurden während 5 Min. zuge tropft. Nach 1,5 Std. bei 90°C wurde abgekühlt und filtriert. Die Mutterlauge wurde in 300 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert.

50

Es wurden weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 78–81°C erhalten.

#### 2. Stufe: N-(3,4-Difluormethylenedioxy)-phenyl-1,3-oxazolidin-2-on

15,4 g der Substanz aus Stufe 1 wurden in 42 ml 4,3 N Natronlauge bei 45°C eingetragen. Nach 70 Min. bei 45°C wurde mit 35 ml Eiswasser versetzt und mit ca. 50 ml verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das Produkt wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

55

Es wurden weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 120–123°C erhalten.

#### 3. Stufe: 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-3,4-(difluormethylenedioxy)-benzol

60

45 ml 5N · NaOH wurden auf 80°C erwärmt und 7,3 g der Substanz aus Stufe 2 eingetragen. Nach 2 Std. bei 100°C wurde mit Eiswasser auf 0°C abgekühlt und mit konz. Essigsäure neutralisiert. Nach dem Absaugen wurde das Produkt aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Es wurden weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 88–90°C erhalten.

65

### 2. Anwendungsbeispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärb-Cremeemulsion der folgenden Zusammenset-

zung hergestellt:

Credebasis: 50 Gew.-%  
 Entwicklerkomponente (E): 7,5 mMol  
 Kupplerkomponente (K): 7,5 mMol  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Inhibitor): 1,0 Gew.-%  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 1,0 Gew.-%  
 konz. Ammoniak-Lösung: ad pH = 10  
 Wasser: ad 100 Gew.-%.

Die Credebasis ist wie folgt zusammengesetzt:

Talgfettalkohol: 17,0 Gew.-%  
 Kokosfettalkohol  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ : 4,0 Gew.-%  
 Texapon®N28 (1): 40,0 Gew.-%  
 Dehyton®K (2): 25,0 Gew.-%  
 Eumulgin B2 (3): 1,5 Gew.-%  
 dest. Wasser: 12,5 Gew.-%.

Es wurden die folgenden Handelsprodukte verwendet:

Texapon®N28: Natriumlaurylathersulfat, 28%ig  
 CTFA-Bezeichnung: Sodium Lauryl Sulfate  
 Dehyton®K: Amidbetain-Tensid, 30%ig  
 CTFA-Bezeichnung: Cocoamidopropyl-Betaine  
 Eumulgin®B2: Cetyl-/Stearylalkohol + 20 Mol EO  
 CTFA-Bezeichnung: Ceteareth 20.

Als Entwicklerkomponente (E) wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

E1: p-Aminophenol  
 E2: p-Toluyldiamin  
 E3: 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin  
 E4: 4-Hydroxy-2,5,6-Triaminopyrimidin  
 E5: N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin  
 E6: N-(2-Methoxyethyl)-p-phenyldiamin  
 E7: 4-Amino-3-methylphenol  
 E8: 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol  
 E9: N-(2-Hydroxyethyl)-p-phenyldiamin  
 E10: 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol.

Als Kupplerverbindungen wurden die erfindungsgemäßen Kuppler K1 und K2 (Herstellungsbeispiele) eingesetzt.

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

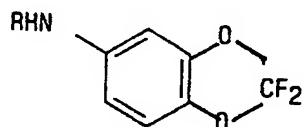
Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ergebnisse der Haarfärbversuche sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Beispiel	Entwickler	Kuppler	erhaltene Farbnuance
1	E1	K1	eichenbraun
2	E2	K1	braun
3	E3	K1	gelb
4	E4	K1	graubraun
5	E5	K1	graubraun
6	E6	K1	violettbraun
7	E7	K1	gelbbraun
8	E8	K1	graubraun
9	E9	K1	hellbraun
10	E3	K2	braun
11	E7	K2	dunkelblond
12	E2	K2	braun
13	E5	K2	braungrau
14	E10	K2	graubraun

## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Methylendioxybenzol-Derivaten der Formel I



in der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen, eine Allylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2-4 C-Atomen ist, oder deren Salzen als Kupplerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen zur Färbung von Keratinfasern.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R Wasserstoff oder eine Hydroxyalkylgruppe ist.

3. Oxidationshaarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß Methylendioxybenzol-Derivate der Formel I gemäß Anspruch 1 als Kuppler in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels sowie übliche Entwicklerkomponenten und gegebenenfalls übliche Kupplerkomponenten enthalten sind.

4. Haarfärbemittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger eine Cremeemulsion mit einem Gehalt von 1-25 Gew.-% einer emulgierten Fettkomponente oder ein Gel mit einem Gehalt von 1-20 Gew.-% einer Seife, jeweils bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, enthalten ist.